

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 761 060

(21) N° d'enregistrement national : 98 03351

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 07 C 7/20, C 07 C 15/46, 5/333

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 19.03.98.

(30) Priorité : 20.03.97 US 00821281.

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 25.09.98 Bulletin 98/39.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOL-  
DING INC — CH.

(72) Inventeur(s) : MERRILL JAMES TYLER, BUTLER  
JAMES ROY, GATECHAIR LESLIE ROBERT, LI  
SHENG SHING et WINTER ROLAND ARTHUR  
EDWIN.

(73) Titulaire(s) :

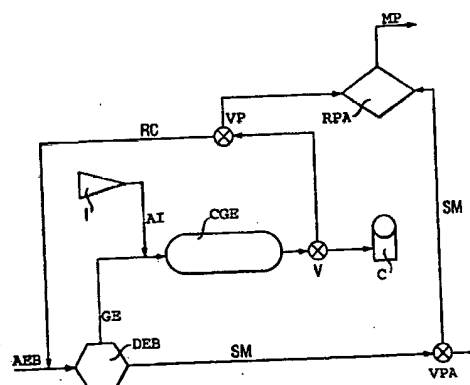
(74) Mandataire(s) : CABINET LEPEUDRY.

(54) PROCÉDE POUR EMPECHER LA POLYMERISATION PREMATUREE DU STYRENE ET SYSTEME POUR  
DESHYDROGENER L'ETHYLBENZENE EN STYRENE.

(57) L'invention concerne un procédé pour empêcher la  
polymérisation prématurée de styrène monomère pendant  
sa production par déshydrogénation d'éthylbenzène en sty-  
rène et un système qui met en oeuvre ce procédé.

Le procédé consiste à faire passer un courant d'alimen-  
tation en éthylbenzène (AEB) sur un catalyseur de déshy-  
drogénation dans un réacteur de déshydrogénation (DEB)  
pour former un courant de styrène monomère (SM) comme  
produit; enlever du réacteur (DEB) un courant de gaz  
d'échappement (GE) contenant des sous-produits; injecter  
dans ledit courant de gaz d'échappement un inhibiteur de  
polymérisation du styrène (I); et comprimer ledit courant de  
gaz d'échappement dans un compresseur de gaz d'échap-  
pement (CGE) en vue d'un traitement ultérieur sans forma-  
tion notable de polystyrène dans le système de production  
du styrène.

Application à la production industrielle du styrène.



FR 2 761 060 - A1



La présente invention concerne l'inhibition de la polymérisation d'un courant de matière contenant un composant monomère polymérisable, et elle se rapporte plus particulièrement à la polymérisation de monomères monovinyliques aromatiques tels que le styrène contenu dans le gaz d'échappement d'une unité de déshydrogénation.

Dans la production d'un monomère monovinylique aromatique tel que le styrène à partir d'une matière chimique d'alimentation telle que l'éthylbenzène, le monomère est produit par déshydrogénation de la matière d'alimentation dans une unité de déshydrogénation. Par exemple, l'éthylbenzène d'alimentation ("EB") est converti en styrène par passage de l'éthylbenzène dans une unité de déshydrogénation d'éthylbenzène qui enlève des atomes d'hydrogène des molécules d'éthylbenzène pour former des molécules de styrène. Les produits secondaires gazeux de la réaction chimique, contenant principalement de l'hydrogène, sont retirés de l'unité de déshydrogénation d'éthylbenzène par aspiration et constituent le gaz d'échappement d'unité de déshydrogénation qui est destiné à un autre traitement.

Le gaz d'échappement provenant de l'unité de déshydrogénation contient normalement de l'hydrogène,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , de la vapeur de  $\text{H}_2\text{O}$  et des vapeurs d'hydrocarbures. Dans un cas, le gaz d'échappement peut être distillé pour enlever les produits lourds (éthylbenzène et styrène) qui sont recyclés respectivement dans l'unité de déshydrogénation d'éthylbenzène et dans la conduite du styrène produit, les produits légers, y compris l'hydrogène, étant brûlés comme combustible. En variante, tout le courant de gaz d'échappement peut être brûlé comme gaz combustible.

Dans un autre cas, le gaz d'échappement de déshydrogénation peut être recyclé dans un système de réduction de phénylacétylène comprenant un ou plusieurs réacteurs

catalytiques à travers lesquels le styrène monomère contenant des impuretés phénylacétyléniques passe sur un catalyseur approprié afin de réduire en styrène les impuretés phénylacétyléniques par réaction avec l'hydrogène  
5 contenu dans le gaz d'échappement.

Dans chaque cas ci-dessus, le gaz d'échappement de déshydrogénation doit être retiré des réacteurs de déshydrogénation, comprimé et envoyé à un autre réacteur, une unité de distillation ou un brûleur. Quel que soit son usage  
10 final, le gaz d'échappement qui est à une pression réduite doit être comprimé à environ 310 kPa pour être transporté à l'étape suivante du procédé.

Des problèmes surgissent lorsqu'on essaie de comprimer le gaz d'échappement de déshydrogénation d'éthylbenzène en raison de la teneur en styrène monomère du gaz,  
15 le styrène étant un élément assez réactif et qui se polymérise rapidement. Sous l'effet de la chaleur de compression dans le compresseur de gaz d'échappement, le styrène monomère se polymérise facilement sur les pièces et surfaces  
20 intérieures du compresseur en provoquant un mauvais fonctionnement et un mauvais rendement du compresseur. Si le fonctionnement du compresseur est interrompu, le polymère le "bloque". La remise en marche est difficile et c'est une opération coûteuse.

La solution classique pour empêcher l'accumulation de polymère dans le compresseur de gaz d'échappement a consisté en un "lavage" ou "balayage" continu par de l'éthylbenzène injecté avec le gaz d'échappement dans le compresseur. Cela n'exerce pas d'effet favorable sensible  
30 sur la polymérisation du monomère, mais élimine physiquement le polymère des éléments du compresseur en le dissolvant et permet au compresseur de continuer à fonctionner. La solution de polymère/éthylbenzène résultante doit ensuite être traitée pour éliminer l'éthylbenzène du monomère  
35 polymérisé qui est habituellement une matière de bas poids moléculaire de basse qualité ayant peu d'intérêt commercial. L'inconvénient de cette méthode est que le retraitement des

solutions de polymère/éthylbenzène est coûteux. Le polymère s'ajoute au goudron d'usine et représente une perte de matières premières intéressantes.

Il est bien connu que les composés vinyliques aromatiques tels que le benzène, le  $\alpha$ -méthylstyrène et d'autres vinylbenzènes substitués ont une forte tendance à la polymérisation lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées. Étant donné que les composés vinyliques aromatiques produits par les procédés industriels courants contiennent des sous-produits et des impuretés, ces composés doivent être soumis à des traitements de séparation et de purification pour être utilisables dans d'autres applications industrielles. Cette séparation et cette purification sont généralement exécutées par des techniques de distillation.

Pour empêcher une polymérisation prématurée des monomères vinyliques aromatiques pendant l'opération de distillation-purification, on a utilisé divers composés comme inhibiteurs de polymérisation. Le soufre a été largement utilisé autrefois pour inhiber la polymérisation des composés vinyliques aromatiques. Cependant, ces derniers temps, de nombreux composés chimiques ont été découverts ou développés en tant que produits de remplacement du soufre dans les applications d'inhibition de polymérisation. Ces composés ont rencontré des degrés variables de succès pour leur usage industriel dans l'opération de distillation.

Dans une opération de distillation typique pour les composés vinyliques aromatiques où est utilisé un inhibiteur de polymérisation, le mélange contenant le composé vinylique aromatique devant être distillé est généralement mis en contact avec l'inhibiteur de polymérisation avant d'être soumis aux conditions de distillation dans l'appareil de distillation. Il subsiste encore un sérieux problème du fait que la quantité de polymère formé dans le système de distillation et dans le produit de haute pureté récupéré par celui-ci est notablement plus importante qu'on ne le souhaite. Pire encore, il se produit parfois une polymérisation totale du composé vinylique aromatique dans

le système de distillation, occasionnant une perte économique considérable. Un système de distillation représentatif est décrit dans les brevets des E.U.A. N° 4 252 615 et 4 341 600, dont les passages pertinents sont inclus ici  
5 par référence.

Le brevet des E.U.A. N° 3 733 326 enseigne l'inhibition de la polymérisation de monomères vinyliques par des précurseurs de radicaux libres. Le brevet soviétique N° 1 027 150 enseigne l'utilisation du radical nitroxyle  
10 pour la stabilisation du styrène. Le brevet soviétique N° 1 139 722 enseigne l'utilisation d'un radical bis-nitroxyle comme inhibiteur de polymérisation thermique pour le styrène. Le document japonais Hei 1-165534 enseigne l'utilisation de dérivés 1-pipéridyloxylés comme inhibiteurs  
15 de polymérisation pour le styrène. Le brevet soviétique N° 1 588 888 enseigne l'inhibition de la polymérisation du styrène par un radical nitroxyle.

Le brevet des E.U.A. N° 4 087 147 enseigne un procédé utilisant le 2-nitro-*p*-crésol comme inhibiteur  
20 de polymérisation. Les brevets des E.U.A. N° 4 105 506 et 4 252 615 enseignent un procédé utilisant le 2,6-dinitro-*p*-crésol comme inhibiteur de polymérisation. Les brevets des E.U.A. N° 4 132 602 et 4 132 603 enseignent l'utilisation d'un composé nitré aromatique halogéné comme inhibiteur  
25 de polymérisation à utiliser pendant la distillation de composés vinyliques aromatiques. Cependant, ces composés aromatiques nitrés ont une activité relativement faible et doivent donc être utilisés en des concentrations assez élevées, notamment aux plus hautes températures de distilla-  
30 tion. Eu égard à leur toxicité relativement grande pour les êtres humains qui y sont exposés, ces composés aromatiques nitrés ne peuvent pas être considérés comme des agents acceptables pour inhiber la polymérisation.

De plus, les brevets des E.U.A. N° 3 988 212 et  
35 4 341 600 enseignent l'utilisation de N-nitrosodiphénylamine associée à des dérivés de dinitrocrésol pour inhiber la polymérisation des composés vinyliques aromatiques dans des

conditions de distillation sous vide. Le brevet des E.U.A. N° 4 466 904 enseigne l'utilisation de phénothiazine, de 4-*tert*-butylpyrocatechol et de 2,6-dinitro-*p*-crésol comme système inhibiteur de polymérisation en présence d'oxygène pendant le chauffage de composés vinyliques aromatiques. Le brevet des E.U.A. N° 4 468 343 propose une composition et un procédé où sont utilisés le 2,6-dinitro-*p*-crésol et une phénylènediamine ou le 4-*tert*-butylpyrocatechol en présence d'oxygène pour empêcher la polymérisation de composés vinyliques aromatiques pendant un chauffage. La demande de brevet européen N° 240 297 A1 enseigne l'utilisation d'une hydroxylamine substituée et d'un dinitrophénol pour inhiber la polymérisation d'un composé vinylique aromatique à des températures élevées dans une opération de distillation. Cependant, l'efficacité de ces systèmes dépend de l'oxygène. Il en résulte une inhibition inconstante due à une distribution inconstante de l'air dans la colonne de distillation, et une augmentation du risque d'explosion.

Plus récemment, le brevet des E.U.A. N° 5 254 760 a proposé une composition d'inhibiteur qui était destinée à inhiber la polymérisation de monomères vinyliques aromatiques pendant la distillation et la purification de ces monomères. Ces inhibiteurs peuvent être ou non applicables aux systèmes effluents de gaz d'échappement à cause de l'existence d'une condensation aqueuse et en raison de la solubilité de ces inhibiteurs dans les condensats aqueux. La contamination de la phase aqueuse est indésirable au point de vue du traitement de l'effluent et aussi parce qu'il est souhaitable d'éviter un empoisonnement des catalyseurs consécutif au recyclage de la phase aqueuse dans les réacteurs.

Tous les brevets et citations de littérature susmentionnés sont inclus par référence dans la présente demande.

La présente invention surmonte ces inconvénients en fournissant un système et un procédé par lesquels un balayage à l'éthylbenzène n'est pas nécessaire pour éliminer

les dépôts accumulés de polymère sur les éléments du compresseur de gaz d'échappement, car le procédé empêche la polymérisation du monomère dans le compresseur de gaz d'échappement.

5 Le procédé et le système proposés et revendiqués ici utilisent un inhibiteur de polymérisation qui est injecté dans le gaz d'échappement de déshydrogénation d'éthylbenzène en amont du compresseur de gaz d'échappement pour empêcher le polymère de se former à l'intérieur du compresseur.

10 En particulier, la présente invention est un procédé pour empêcher la polymérisation prématurée de styrène monomère pendant sa production par déshydrogénation d'éthylbenzène en styrène, ledit procédé consistant à :

15 faire passer un courant d'alimentation en éthylbenzène sur un catalyseur de déshydrogénation dans un réacteur de déshydrogénation pour former un courant de styrène comme produit ;

20 enlever du réacteur un courant de gaz d'échappement contenant des sous-produits, comprenant de l'hydrogène, de la vapeur d'éthylbenzène, des vapeurs de styrène, benzène et toluène, CO, CO<sub>2</sub> et de la vapeur d'eau ;

injecter dans ledit courant de gaz d'échappement un inhibiteur de polymérisation du styrène ; et

25 comprimer ledit courant de gaz d'échappement en vue d'un traitement ultérieur sans formation de polystyrène en quantité supérieure à des traces dans le système de production du styrène.

La présente invention est mieux expliquée ci-après en regard du dessin annexé sur lequel :

30 la Figure 1 est un schéma fonctionnel du système installé dans un procédé de production du styrène.

En se référant à la Figure 1, qui est un schéma fonctionnel d'un système de production du styrène, un courant d'alimentation en éthylbenzène AEB est envoyé à un 35 réacteur de déshydrogénation d'éthylbenzène DEB. L'hydrogène est enlevé de l'éthylbenzène dans le réacteur DEB et un courant de styrène monomère SM est enlevé du réacteur.

Un gaz d'échappement contenant les sous-produits est retiré du réacteur DEB par une conduite GE et comprimé dans un compresseur de gaz d'échappement CGE. Un réservoir d'approvisionnement en inhibiteur I communique avec la conduite GE

5 par l'intermédiaire d'une conduite d'apport d'inhibiteur AI. Un inhibiteur de styrène est injecté par la conduite AI dans la conduite GE en amont du compresseur CGE. Le mélange comprimé de gaz d'échappement et d'inhibiteur passe ensuite

10 par une vanne V et il est soit acheminé vers une chaudière de récupération des chaleurs perdues C et brûlé comme combustible, soit redirigé par la vanne V dans une conduite de recyclage RC et réinjecté dans le styrène brut provenant du réacteur DEB. En variante, un système d'élimination du

15 phénylacétylène, RPA, peut être utilisé conjointement à la présente invention en utilisant une seconde vanne VP qui recycle la totalité ou une partie du gaz d'échappement comprimé dans un réacteur de réduction du phénylacétylène RPA. De même, le courant d'alimentation en styrène monomère

20 provenant du réacteur DEB est recyclé en étant dérivé par une vanne à phénylacétylène VPA et introduit dans le réacteur RPA. Le gaz d'échappement inhibé introduit par la vanne VP dans le système de réacteur RPA est mêlé ou mélangé avec le courant de styrène monomère et l'hydrogène contenu dans

25 le gaz d'échappement réduit le phénylacétylène contenu dans le styrène monomère en styrène qui est ensuite retiré par une conduite de monomère purifié MP.

Dans une autre forme de réalisation (non représentée), la vanne VP peut être remplacée par un système de purification tel qu'une unité de distillation pour séparer

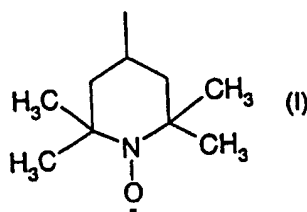
30 les substances volatiles plus lourdes telles que l'éthylbenzène et le styrène passant par la vanne V dans la conduite de recyclage RC pour recycler ces substances volatiles plus lourdes dans le courant d'alimentation en éthylbenzène AEB. Le reste du gaz d'échappement moins les substances volatiles

35 plus lourdes est ensuite envoyé dans le réacteur de réduction du phénylacétylène RPA pour purifier davantage le courant de styrène monomère provenant du réacteur DEB.



L'inhibiteur particulier utilisé peut être tout inhibiteur de polymérisation du styrène approprié qui est capable d'être injecté dans un courant de gaz. Par exemple, un inhibiteur particulièrement avantageux s'est avéré être  
 5 le sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) qui est un inhibiteur du type piège à radicaux de la classe des amines à empêchement stérique.

Des composés à fonction nitroxyle de la classe des amines à empêchement stérique préférés qui sont utiles dans  
 10 la présente invention contiennent au moins un radical de formule (I) dans leur molécule



Des composés à fonction nitroxyle de la classe des amines à empêchement stérique particulièrement utiles sont ceux qui sont dérivés des amines à empêchement stérique  
 15 correspondantes révélées dans le document EP-A-592 363.

Des composés préférés parmi ceux-ci sont les suivants :

- acétate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;
- 2-éthylhexanoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-  
 20 4-yle ;
- stéarate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;
- benzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;
- 4-*tert*-butylbenzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-  
 pipéridine-4-yle ;
- 25 succinate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-  
 4-yle) ;
- adipate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;
- sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;
- n*-butylmalonate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-  
 30 4-yle) ;
- phtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;

- isophtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;
- téréphtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;
- 5 hexahydrotéréphtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;
- N,N'-bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-adipamide ;
- N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)caprolactame ;
- 10 N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)dodécylsuccinimide ;
- 2,4,6-tris[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-s-triazine ; et
- 4,4'-éthylènebis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one).
- 15 Très préférablement, le composé est le sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ; la 2,4,6-tris-[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-s-triazine ; ou la 4,4'-éthylènebis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one).
- 20 L'inhibiteur est de préférence injecté en une quantité de  $0,1 \cdot 10^{-4}$  % à  $1000 \cdot 10^{-4}$  %, mieux encore en une quantité de  $1 \cdot 10^{-4}$  % à  $500 \cdot 10^{-4}$  % et très préférablement en une quantité de  $5 \cdot 10^{-4}$  % à  $100 \cdot 10^{-4}$  % par rapport au poids du monomère.
- 25 Cet inhibiteur est injecté dans le courant de gaz d'échappement par la conduite AI en amont du compresseur de gaz d'échappement, si bien que cet inhibiteur peut empêcher efficacement la polymérisation du styrène sur les éléments du compresseur. Les inventeurs pensent que d'autres inhibi-
- 30 teurs de polymérisation du styrène injectables similaires peuvent servir également à empêcher la polymérisation du styrène sur les éléments internes du compresseur. Bien qu'on n'ait pas réellement tenté de mettre en oeuvre le procédé
- 35 teurs sont convaincus qu'étant donné la nature de l'inhibiteur et les caractéristiques connues du styrène monomère dans les traitements de gaz d'échappement, l'inhibiteur

actuellement proposé doit empêcher suffisamment la polymérisation dans le compresseur pour qu'aucun polymère ne puisse s'y former.

Un autre aspect de la présente invention est un système pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène, ledit système comprenant :

un réacteur de déshydrogénation catalytique destiné à déshydrogéner l'éthylbenzène en styrène ;

une source de courant d'alimentation en éthylbenzène reliée audit réacteur ;

un sous-système d'enlèvement de gaz d'échappement relié audit réacteur et agencé de manière à enlever du réacteur le gaz d'échappement contenant les sous-produits de déshydrogénation de l'éthylbenzène ;

un compresseur de gaz d'échappement relié audit système d'enlèvement et agencé de manière à en recevoir le gaz d'échappement ; et

un sous-système d'apport d'inhibiteur de polymérisation entre ledit sous-système d'enlèvement et ledit compresseur, agencé pour injecter un inhibiteur de polymérisation dans le gaz d'échappement provenant dudit réacteur.

Les définitions et préférences données ci-dessus pour le procédé s'appliquent également au système de déshydrogénation de l'éthylbenzène.

Bien qu'un mode de réalisation spécifique préféré de la présente invention ait été décrit dans la description détaillée ci-dessus, la description n'est pas destinée à limiter l'invention aux formes ou modes de réalisation particuliers qui y sont exposés, car on doit les considérer comme illustratifs et non limitatifs et il sera évident pour l'homme de l'art que l'invention n'y est pas limitée. Par exemple, bien que les modes de réalisation décrits ici concernent le gaz d'échappement provenant d'une unité de réacteur de conversion d'éthylbenzène en styrène, il est évident que l'invention peut s'appliquer à d'autres systèmes de gaz contenant des monomères polymérisables. Ainsi, il est déclaré que l'invention couvre toutes les variantes et

modifications de l'exemple spécifique de l'invention exposé ici à titre d'illustration tant qu'elles ne s'écartent pas de l'esprit et du cadre de l'invention.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention dans  
5 des cas pratiques.

Exemple 1

Une installation de production du styrène, organisée sensiblement comme représenté par le schéma de la Figure 1, est mise en service dans des conditions typiques sans  
10 addition d'inhibiteur au courant conduisant au compresseur de gaz d'échappement. Après trois mois, du polystyrène s'est accumulé sur les éléments internes du compresseur. La présence de polymère sur les ailettes de la turbine du compresseur entraîne un déséquilibre et des vibrations.  
15 L'accumulation de polymère réduit le rendement du compresseur. Après environ cinq mois, le compresseur doit être arrêté pour nettoyage afin d'empêcher une détérioration définitive de l'appareillage.

Exemple 2

20 La même installation est mise en service comme décrit dans l'Exemple 1. Cependant, un inhibiteur de polymérisation insoluble dans l'eau, le sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) est injecté en une quantité de  $20 \cdot 10^{-4}$  % dans le courant d'admission du  
25 compresseur de gaz d'échappement. Après quatre mois de fonctionnement, le compresseur fonctionne sans augmentation des vibrations et sans diminution de rendement. On trouve des traces de polystyrène dans le réservoir de condensation d'eau en aval du réacteur DEB. On ne détecte aucune trace  
30 d'inhibiteur dans la phase aqueuse du réservoir de condensation.

Exemple 3

L'installation est mise en service comme décrit dans l'Exemple 2. Dans ce cas, un inhibiteur de polymérisation  
35 soluble dans l'eau, la 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine, est injecté en une quantité de  $20 \cdot 10^{-4}$  % dans le courant d'admission du compresseur de gaz d'échappement.

Après douze mois de fonctionnement, le compresseur fonctionne sans augmentation des vibrations et sans diminution de rendement. On ne détecte pas de polymère dans la phase aqueuse du réservoir de condensation. On ne détecte qu'une  
5 petite quantité d'inhibiteur dans la phase aqueuse du réservoir de condensation.

#### Exemple 4

L'installation est mise en service comme décrit dans l'Exemple 2. Dans ce cas, un inhibiteur de polymérisation  
10 soluble dans l'eau, la 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one, est injectée en une quantité de  $20 \cdot 10^{-4}$  % dans le courant d'admission du compresseur de gaz d'échappement. Après douze mois de fonctionnement, le compresseur est  
15 fonctionne sans augmentation des vibrations et sans diminution de rendement. On ne détecte pas de polymère dans la phase aqueuse du réservoir de condensation. On ne détecte qu'une petite trace d'inhibiteur dans la phase aqueuse du réservoir de condensation.

#### Exemple 5

L'installation est mise en service comme décrit dans l'Exemple 2. Dans ce cas, la 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-  
20 pipéridine, le benzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle, la 2,4,6-tris[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)]-s-triazine ou la 4,4'-éthylène-  
25 bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one) est injecté comme inhibiteur de polymérisation en une quantité de  $20 \cdot 10^{-4}$  % dans le courant d'admission du compresseur de gaz d'échappement. Après quatre mois de fonctionnement, le compresseur fonctionne sans augmentation des vibrations  
30 et sans diminution de rendement.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour empêcher la polymérisation prématurée de styrène monomère pendant sa production par déshydrogénation d'éthylbenzène en styrène, ledit procédé  
5 étant caractérisé en ce qu'il consiste à  
faire passer un courant d'alimentation en éthylbenzène sur un catalyseur de déshydrogénation dans un réacteur de déshydrogénation pour former un courant de styrène comme produit ;  
10 enlever dudit réacteur un courant de gaz d'échappement contenant des sous-produits, comprenant de l'hydrogène, de la vapeur d'éthylbenzène, des vapeurs de styrène, benzène et toluène, CO, CO<sub>2</sub> et de la vapeur d'eau ;  
injecter dans ledit courant de gaz d'échappement  
15 un inhibiteur de polymérisation du styrène ; et  
comprimer ledit courant de gaz d'échappement en vue d'un traitement ultérieur sans formation de polystyrène en quantité supérieure à des traces dans le système de production du styrène.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en  
20 ce que ledit inhibiteur de polymérisation est un inhibiteur du type piège à radicaux de la classe des amines à empêchement stérique.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en  
25 ce que ledit inhibiteur de polymérisation est choisi parmi les composés suivants :  
acétate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;  
2-éthylhexanoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;  
30 stéarate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;  
benzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;  
4-tert-butylbenzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;  
succinate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
35 adipate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;

- n*-butylmalonate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 phthalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 isophthalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 5 téréphtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 hexahydrotéréphtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 10 N,N'-bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-adipamide ;  
 N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)caprolactame ;  
 N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)dodécylsuccinimide ;  
 15 2,4,6-tris[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-s-triazine ; et  
 4,4'-éthylènebis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one).  
 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit inhibiteur de polymérisation est le sébacate  
 20 de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle).  
 5. Système pour déshydrogéner l'éthylbenzène en styrène, ledit système étant caractérisé en ce qu'il comprend :  
 un réacteur de déshydrogénation catalytique (DEB)  
 25 destiné à déshydrogéner l'éthylbenzène en styrène ;  
 une source de courant d'alimentation en éthylbenzène (AEB) reliée audit réacteur ;  
 un sous-système d'enlèvement de gaz d'échappement (GE) relié audit réacteur et agencé de manière à enlever  
 30 dudit réacteur le gaz d'échappement contenant les sous-produits de déshydrogénation de l'éthylbenzène ;  
 un compresseur de gaz d'échappement (CGE) relié audit système d'enlèvement et agencé de manière à en recevoir le gaz d'échappement ; et  
 35 un sous-système d'apport d'inhibiteur de polymérisation (I, AI) entre ledit sous-système d'enlèvement et ledit compresseur, agencé pour injecter un inhibiteur de polymérisation dans le gaz d'échappement provenant dudit réacteur.

6. Système selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit inhibiteur de polymérisation est un inhibiteur du type piège à radicaux de la classe des amines à empêchement stérique.

- 5 7. Système selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit inhibiteur de polymérisation est choisi parmi les composés suivants :
- acétate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;  
 2-éthylhexanoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-  
 10 4-yle ;  
 stéarate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;  
 benzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;  
 4-*tert*-butylbenzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-  
 pipéridine-4-yle ;  
 15 succinate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 adipate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
*n*-butylmalonate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-  
 20 4-yle) ;  
 phtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 isophtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 téréphtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-  
 25 4-yle) ;  
 hexahydrotéréphtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-  
 pipéridine-4-yle) ;  
*N,N'*-bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-  
 adipamide ;  
 30 *N*-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)caprolactame ;  
*N*-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)dodécyl-  
 succinimide ;  
 2,4,6-tris[*N*-butyl-*N*-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-*s*-triazine ; et  
 35 4,4'-éthylènebis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one).
8. Système selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit inhibiteur de polymérisation est le sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle).



